PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-201082

(43) Date of publication of application: 16.07.2002

(51)Int.CI.

C04B 38/00 B01D 39/20 B01D 53/86 B01J 35/04 C04B 38/06 F01N 3/02

(21)Application number: 2001-032699

(22)Date of filing:

08.02.2001

(71)Applicant: NGK INSULATORS LTD

(72)Inventor: ICHIKAWA SHUICHI

TOMITA TAKAHIRO KAWASAKI SHINJI SAKAI HIROAKI

(30)Priority

Priority number: 2000113513

2000337936

Priority date: 14.04.2000

06.11.2000

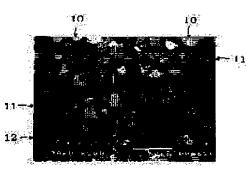
Priority country: JP

JP

(54) HONEYCOMB STRUCTURED BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structured body which is sufficiently porous with high specific surface area, preferably useable for automobile exhausting gas purifying filter even under high SV condition, containing fire resistant powder such as silicon carbide but can be economically manufactured with relatively low firing temperature, and the thermal conductivity of which is set at a proper value, by processing of plugging or catalyst supporting, etc.

SOLUTION: The porous honeycomb structured body is composed of a lot of axial through holes surrounded by partitions containing aggregates of fire resistant powder 11, and metallic silicon 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAi4aGN1DA414201082P1.htm

4/12/2005

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The honeycomb structure object characterized by being porosity including the fireproof particle and metal silicon which are the honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number penetrated to the shaft orientations divided by the septum, and serve as the aggregate.

[Claim 2] The honeycomb structure object according to claim 1 with which said fireproof particle has the structure combined with said metal silicon in a part of the fireproof particle front face.

[Claim 3] The honeycomb structure object according to claim 1 whose thermal conductivity is 5 or more W/mK.

[Claim 4] The honeycomb structure object according to claim 1 which has the structure combined with said metal silicon after said fireproof particle had stopped the raw material particle shape.

[Claim 5] The honeycomb structure object according to claim 1 said whose fireproof particle is a silicon carbide particle.

[Claim 6] The honeycomb structure object according to claim 1 used as a filter which carries out uptake removal of the particulate matter contained in dust-containing fluid.

[Claim 7] The honeycomb structure object according to claim 1 in the range whose porosity is 30 - 90%. [Claim 8] The honeycomb structure object according to claim 1 in the range whose average pore size is 2-50 micrometers.

[Claim 9] The honeycomb structure object according to claim 2 which has thermal conductivity in the range of 5 - 30 W/mK while porosity is in the range which is 50 - 90%.

[Claim 10] The honeycomb structure object according to claim 1 whose content of said metal silicon is 5 - 50% of the weight of the range to the total quantity of said fireproof particle raw material and metal silicon. [Claim 11] The honeycomb structure object according to claim 1 whose thickness of said septum is 102-1270 micrometers.

[Claim 12] The honeycomb structure object according to claim 1 with which the thickness of said septum and the porosity of a honeycomb structure object fill the following relation.

[Equation 1] thickness (micrometer) >= porosity (%) x4 of a septum -- [Claim 13] The honeycomb structure object according to claim 1 with which the thickness of said septum and the porosity of a honeycomb structure object fill the following relation.

[Equation 2] thickness (micrometer) >= porosity (%) x5 of a septum -- [Claim 14] The honeycomb structure object according to claim 1 with which the thickness of said septum and the porosity of a honeycomb structure object fill the following relation.

[Equation 3] thickness (micrometer) <= porosity (%) x20 of a septum -- [Claim 15] The honeycomb structure object according to claim 1 whose cel consistencies are 0.7 - 155 cel / cm2.

[Claim 16] The manufacture approach of the honeycomb structure object characterized by carrying out actual baking after adding metal silicon and an organic binder in a fireproof particle raw material, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid. [Claim 17] The manufacture approach according to claim 16 that said fireproof particle raw material is a

silicon carbide particle raw material.
[Claim 18] The manufacture approach according to claim 16 that the mean particle diameter of said

fireproof particle raw material is 2 to 4 times the average pore size of the honeycomb structure object finally acquired.

[Claim 19] The manufacture approach according to claim 16 that the addition of said metal silicon is 5 - 50% of the weight of the range to the total quantity of said fireproof particle raw material and metal silicon. [Claim 20] The manufacture approach according to claim 16 that the mean particle diameter of said metal

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.ncipi.... 4/12/2005

silicon is 50% or less of the mean particle diameter of the fireproof particle which is the aggregate. [Claim 21] The manufacture approach according to claim 16 which adds said organic binder in 2 - 30% of the weight of the range by outside ** to the total quantity of said fireproof particle raw material and metal silicon.

[Claim 22] The manufacture approach according to claim 16 which adds an ostomy agent in 30 or less % of the weight of the range by outside ** to the total quantity of said fireproof raw material particle and metal silicon in case said plastic matter is prepared.

[Claim 23] The manufacture approach according to claim 16 of carrying out temporary quenching of said Plastic solid at temperature lower than the temperature which said metal silicon fuses.

[Claim 24] The manufacture approach according to claim 16 of carrying out said this baking in a 1400-1800-degree C temperature requirement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the honeycomb structure object used for a filter, catalyst support, etc. for motor exhaust purification.

[Description of the Prior Art] The porous honeycomb structure object is widely used as catalyst support for supporting the catalyst component which purifies the filter for carrying out uptake removal of the particulate matter contained in dust-containing fluid like diesel-power-plant exhaust gas, or the harmful matter in exhaust gas. Moreover, using a fireproof particle like a silicon carbide (SiC) particle as a component of such a honeycomb structure object is known.

[0003] As a concrete related technique, while having a predetermined specific surface area, the silicon carbide powder containing an impurity is used as a start raw material, and the nature catalyst support of porosity silicon carbide of the honeycomb structure calcinated and acquired by the configuration of a request of this after shaping and desiccation in a 1600-2200-degree C temperature requirement is indicated by JP,6-182228,A.

[0004] A vitrification material adds to the fireproof constituent which, on the other hand, contains an easy-oxidizable material or an easy-oxidizable material in JP,61-26550,A, and the silicon-carbide Plastic solid with which the manufacture approach of the vitrification material content refractories characterized by to carry out nakedness baking of the Plastic solid mixed, kneaded, and fabricated and fabricated in the furnace of a non-oxidizing atmosphere adds and fabricates an organic binder and the inorganic binder of a clay mineral system, textile glass yarn, and a silicic-acid lithium system to silicon-carbide powder at JP,8-165171,A is indicated with binding material, respectively.

[0005] Moreover, after adding and fabricating binding material, such as glassiness flux or argillaceous, to the carbonization system elementary particle used as the aggregate as the manufacture approach of the conventional nature sintered compact of porosity silicon carbide, the method of burning, hardening and manufacturing the Plastic solid at the temperature which said binding material fuses is also introduced to said JP,6-182228,A.

[0006] furthermore, to JP,61-13845,B and JP,61-13846,B Silica sand, a pottery grinding object, aluminum2O3, TiO2, the metallic oxide of ZrO2 grade, The fireproof particle by which the particle size regulation was carried out to the predetermined grain size which consists of silicon carbide, a nitride, boride, or other fireproof ingredients The suitable fireproof particle pitch diameter, fireproof particle particle size distribution, tube-like object porosity, tube-like object average pore size, tube-like object pore volume, tube-like object septum thickness, etc. are indicated about the high-temperature-service ceramic filter formed in the porous cylinder-like-object-with-base-like object with fireproof binding material, such as water glass, a frit, and a cover coat.

[0007] In addition, in JP,8-13706,B, the manufacture approach of the silicon carbide / metal silicon complex which has the structure which it comes to join to one through metal silicon, and said complex using the silicon carbide and metal silicon which heat-treated silicon accumulation biomass under an argon or nitrogen-gas-atmosphere mind, and were formed is indicated.
[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a silicon carbide component evaporates from a silicon carbide particle front face, the neck section grows because this condenses in the contact section between particles (neck section), and an integrated state is obtained with the sintering gestalt (necking) by the recrystallization reaction of the silicon carbide powder itself shown in said JP,6-182228,A In order for this

to have to cause cost quantity since a very high burning temperature is required, and to evaporate silicon carbide and to have to carry out elevated-temperature baking of the ingredient with a high coefficient of thermal expansion, there was a problem that a baking yield fell.

[0009] Moreover, it had the fault that growth of the neck section will be barred since the sintering-machine style concerned stops fully functioning, and will originate in this, and the reinforcement of a filter will fall by sintering by the recrystallization reaction of the above silicon carbide powder itself if it is going to manufacture the filter which is high porosity, and the filter which has 50% or more of especially porosity. [0010] Furthermore, though advantageous, a catalyst is supported in that the above-mentioned ingredient has thermal conductivity very as high as 30 or more W/mK, and local generation of heat is suppressed, for example, and when a particulate is used for the filter of the method which oxidizes and burns and is reproduced continuously, time amount is taken for the temperature of support to go up very much according to the description of there be little particulate alimentation and be easy to radiate heat. Therefore, in order to take time amount for temperature to go up to the temperature as which a catalyst functions, the particulate cinder arose and it also had problems, like regeneration efficiency falls.

[0011] The technique of combining the coal-for-coke-making-ized silicon powder shown in JP,61-26550,A or JP,6-182228,A by glassiness Although it is low and ends with 1000-1400 degrees C as a burning temperature for example, in using as an ingredient of the diesel particulate filter (DPF) for removing the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant in the sintered compact produced by this technique When it was going to burn the particulate which uptake was carried out to the filter and deposited for filter playback, since thermal conductivity was small, there was a trouble that local generation of heat arose.

[0012] Furthermore, although the filter shown in JP,61-13845,B and JP,61-13846,B was porosity, septa are 5-20mm and a thick cylinder-like-object-with-base-like object, and were not able to apply it to the bottom of a high SV (space velocity) condition like the filter for motor exhaust purification.

[0013] Moreover, although the complex concerned could also be made into porosity by the complex shown in JP,8-13706,B, and its manufacture approach, it was not easy to face to use it as a filter and to secure sufficient porosity, and it was difficult to use it as a filter for carrying out uptake removal of the particulate matter contained in dust-containing fluid like diesel-power-plant exhaust gas especially in the complex concerned.

[0014] thermal conductivity be set as the moderate numeric value, and this invention be fully porosity and high specific surface area, and aim at offer the honeycomb structure object which can be suitably use also under high SV conditions as a filter for motor exhaust purification by processing of ******, catalyst support, etc., and its manufacture approach while being able to manufacture them cheaply with comparatively low burning temperature, though it be make in view of such a conventional situation and a fireproof particle like a silicon carbide particle be include.

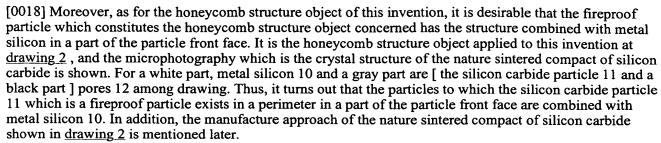
[0015]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is the honeycomb structure object which has the circulation hole of a large number penetrated to the shaft orientations divided by the septum, and honeycomb structure object ** characterized by being porosity is offered including the fireproof particle and metal silicon used as the aggregate.

[0016] Moreover, after according to this invention adding metal silicon and an organic binder in a fireproof particle raw material, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid, manufacture approach ** of the honeycomb structure object characterized by carrying out actual baking is offered.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Since metal silicon for the honeycomb structure object of this invention to combine these refractoriness particle with a fireproof particle as aforementioned is included, it can be made to sinter with a comparatively low burning temperature at the time of the manufacture, and the yield can be raised while holding down a manufacturing cost. Moreover, even if it burns the particulate deposited for filter playback when it is used, for example for DPF since it has high thermal conductivity as compared with the conventional structure which used glassiness for association of a fireproof particle by having used metal silicon for association of a fireproof particle, local generation of heat which damages a filter does not arise. Furthermore, since this invention is not the cylinder-like-object-with-base-like object of a thick wall as shown in JP,61-13845,B or JP,61-13846,B but a porous honeycomb structure object, it can be used under high SV conditions as a filter, catalyst support, etc. for motor exhaust purification.



[0019] Since the above-mentioned structure is formed without using the metal silicon beyond the need, it can suppress the eburnation by fusion of the metal silicon comrade who occurs in the process of baking. For this reason, sufficient porosity is secured although the pressure loss at the time of using as a filter is suppressed low. Furthermore, since it has the high heat conductivity even if it burns the particulate deposited for filter playback while the high porosity in the case of using as DPF for carrying out uptake removal of the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant since it also has the high heat conductivity therefore etc. is fully secured, local generation of heat which a filter damages does not arise. [0020] As for the honeycomb structure object of this invention, it is desirable that the viewpoint which avoids the above local generation of heat to the thermal conductivity is 5 or more W/mK.

[0021] Moreover, as for the honeycomb structure object of this invention, it is desirable to have the structure combined with metal silicon as the microstructure after the fireproof particle had stopped the raw material particle shape. When using the particulate matter contained in dust-containing fluid in the honeycomb structure object of this invention as a filter for carrying out uptake removal, it is desirable to make the porosity into 30 - 90% of range. If the porosity of a honeycomb structure object runs short of filtration velocity at less than 30% and exceeds 90%, the reinforcement as the structure runs short. Furthermore, when using for the application for which we are anxious about the pressure loss of the filter for motor exhaust purification etc., it is desirable to make porosity into 40% or more.

[0022] furthermore, in being the honeycomb structure object used as filters which must suppress pressure loss low, such as a filter of the method which a catalyst is supported [method] and burns a particulate continuously It is desirable that there is porosity and thermal conductivity is in the range of 5 - 30 W/mK 50 to 90%, it is still more desirable that there is porosity and thermal conductivity is in the range of 7 - 28 W/mK 50 to 80%, and especially the thing that there is porosity and thermal conductivity is in the range of 9 - 25 W/mK 53 to 70% is desirable.

[0023] In the honeycomb structure object used as a filter of the method which makes a catalyst support, since pressure loss goes up by supporting a catalyst, it is necessary to set up porosity highly beforehand. Therefore, at less than 50%, since pressure loss becomes large with the filter of this method, porosity is not desirable. On the other hand, if porosity exceeds 90%, since the reinforcement as the structure runs short, it is not desirable.

[0024] Furthermore, in the honeycomb structure object used as a filter of said method, it is necessary to suppress that local stress occurs in a filter according to generating of the uneven temperature distribution by local generation of heat. Therefore, it becomes difficult for thermal conductivity to suppress local generation of heat effectively in less than 5 W/mK. Since it may originate in that the effectiveness of heat dissipation is large, that there is little particulate alimentation, etc. on the other hand if the heat conductivity exceeds 30 W/mK, a particulate cinder may arise while taking great time amount to carry out a temperature up even to the temperature as which a catalyst functions that it is hard to go up temperature, and the regeneration efficiency of a filter may fall, it is not desirable.

[0025] In addition, although the catalyst supported by the filter as used in the field of this invention is a catalyst used for the purpose of particulate oxidation combustion and decomposition of NOX and oxides, such as noble metals, such as platinum, palladium, a rhodium, iridium, and silver, or an alumina, a zirconia, a titania, Seria, and an iron oxide, etc. can specifically be used, this invention is not limited to these things. [0026] When using the honeycomb structure object of this invention as a filter similarly, as for the average pore size of a honeycomb structure object, determining according to the object to filter is desirable. For example, when using as DPF for carrying out uptake removal of the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant, it is desirable to make average pore size into the range of 2-50 micrometers. if a pressure loss goes up remarkably and it exceeds 50 micrometers conversely also by little deposition of a particulate [pore size / average] in less than 2 micrometers -- particulate base -- since an omission happens, it is not desirable.

[0027] Although the suitable content of the metal silicon in the honeycomb structure object of this invention changes also with the particle size and particle shape of a fireproof particle, it is desirable to consider as 5 -50% of the weight of within the limits to the total quantity of a fireproof particle and metal silicon, and it is still more desirable to consider as 15 - 40% of the weight of within the limits. Less than 5 % of the weight of association by the metal silicon of the fireproof particles which adjoin since binding material is insufficient is insufficient, and it becomes difficult to obtain the reinforcement which thermal conductivity not only falls, but can maintain the structure of a thin wall like honeycomb structure. Conversely, if it exceeds 50 % of the weight, in the point which originates in metal silicon existing more than it can combine fireproof particles appropriately, and a honeycomb structure object (sintered compact) contracts too much by sintering, and evils, such as a porosity fall and average pore size contraction, concur with, it is not desirable. [0028] As for the thickness of the septum with which the circulation hole (cel) of a honeycomb structure object is divided, it is desirable to be referred to as 4 or more (102 micrometers or more) mil. Under 4mil (102 micrometers) of the reinforcement as the structure is [the thickness of a septum] insufficient. Moreover, reinforcement had porosity and a close relation, when in the case of the honeycomb structure object of this invention setting up the thickness of a septum so that the thickness and the porosity of a septum might fill the following relation, required reinforcement was obtained, and the desirable thing became clear.

[Equation 4] Thickness (micrometer) >= porosity (%) x4[0029] of a septum Furthermore, if the thickness of a septum is set up so that the thickness and the porosity of a septum may fill the following relation, since sufficient reinforcement will be obtained, it is more desirable.

[Equation 5] Thickness (micrometer) >= porosity (%) x5[0030] of a septum On the other hand, when using as filters, such as DPF, it is desirable to set thickness of a septum to 50 or less (1270 micrometers or less) mil. When the thickness of a septum exceeds 50mil (1270 micrometers), it is for being anxious about the lack of filtration velocity, or a pressure drop buildup. In addition, there is close relation to porosity also about this, and a problem can be avoided by setting up the thickness of a septum so that the thickness and the porosity of a septum may fill the following relation.

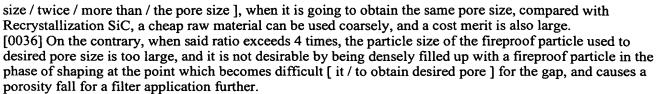
[Equation 6] Thickness (micrometer) <= porosity (%) x20[0031] of a septum As for the cel consistency of a honeycomb structure object, it is desirable to consider as the range of 5-1000 cel / square inch (0.7 - 155 cel / cm2). a cel consistency -- 5 cels / square -- under in an inch (0.7 cels / cm2), while becoming insufficient [reinforcement] as a honeycomb structure object, when it uses as a filter, filtration areas also run short. On the contrary, it is not desirable in order to cause a pressure drop buildup, if 1000 cel / square inch (155 cels / cm2) is exceeded.

[0032] Next, the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention is explained. In manufacturing the honeycomb structure object of this invention, first, metal silicon and an organic binder are added in a fireproof particle raw material, it mixes and kneads in it, and the plastic matter for shaping is obtained.

[0033] although especially the class of fireproof particle to be used is not limited -- an oxide system -- aluminum2 -- O3, ZrO2, Y2O3, and a carbide system -- SiC and a nitride system -- Si3 -- thermal resistance of SiC is high for applications, such as DPF which particles, such as N4, AlN, and other mullites, are used suitably, for example, is often exposed to an elevated temperature at the time of combustion processing of an are recording particulate, and it is suitably used for them. In addition, although there is a case containing the impurity of minute amounts, such as Fe, aluminum, and calcium, in the raw material used for fireproof particle metallurgy group silicon, you may use it as it is and what performed and refined chemical processing of chemical washing etc. may be used.

[0034] As for the mean particle diameter of a fireproof particle raw material, it is desirable that it is 2 to 4 times the average pore size of the honeycomb structure object (sintered compact) finally acquired by this manufacture approach. Since the honeycomb structure object acquired by this manufacture approach has a comparatively low burning temperature, the particle shape and particle size of a fireproof particle raw material are maintained in general until after baking. Therefore, such reinforcement high [particle size is too small to desired pore size in said ratio being under 2 double, and] cannot be obtained that it will be combined long and slender with metal silicon, and a fireproof small particle group will form big pore and can maintain the structure of a thin wall like a honeycomb structure object as a result.

[0035] Moreover, for example, the recrystallization SiC conventionally applied to the porosity honeycomb structure object when a fireproof particle is a SiC particle The SiC particle combined from the reaction mechanism with metal silicon like the honeycomb structure object of this invention to needing an aggregate raw material particle size almost equivalent to the pore size considered as a request Since **** [particle



[0037] Metal silicon melts during baking, wets the front face of a fireproof particle, and bears the role which combines particles. Although the suitable addition changes also with the particle size and particle shape of a fireproof particle, it is desirable to make it become to the total quantity of a fireproof particle and metal silicon 5 - 50% of the weight of within the limits. At less than 5 % of the weight, since metal silicon exists superfluously more than it can combine fireproof particles appropriately if binding material is insufficient, and the reinforcement which can maintain the structure of a thin wall like honeycomb structure cannot be obtained but it exceeds 50 % of the weight conversely, evils, such as a porosity fall and average pore size contraction, occur at the same time.

[0038] As for the mean particle diameter of metal silicon, it is desirable that it is 50% or less of the mean particle diameter of the fireproof particle which is the aggregate. If the particle size exceeds 50% of the particle size of a fireproof particle in order to move melting and gathering by baking so that it may coil around a fireproof particle, at the time of shaping, the space which this metal silicon particle occupied serves as a big opening, metal silicon remains, a fall on the strength is caused, or when using it as a filter, it will cause filter degradation (leakage in filtration).

[0039] Moreover, also in order for the direction which generally mixes two or more sorts of raw material powder with a grain-size difference at the time of extrusion molding of a honeycomb structure object to be able to extrude smoothly and to obtain an organization suitable as a porous body, it is desirable to make mean particle diameter of metal silicon into 50% or less of the mean particle diameter of the fireproof particle which is the aggregate.

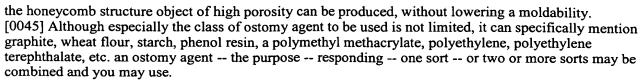
[0040] In order to use a fireproof particle as the aggregate and to carry out extrusion molding of the plastic matter which comes to blend an ostomy agent etc. metal silicon and if needed to a honeycomb configuration smoothly, it is desirable to add one or more sorts of organic binders 2% of the weight or more by outside ** as a shaping assistant to the total quantity of the main raw material (a fireproof particle raw material and metal silicon). However, in order that the addition exceeding 30 % of the weight may cause superfluous high porosity and may make the lack of on the strength result after temporary quenching, it is not desirable. [0041] Furthermore, when the thickness of a septum carries out extrusion molding to the honeycomb structure object below 20mil (508 micrometers), it is desirable to add in 4 - 20% of the weight of the range. an addition -- less than 4 % of the weight -- ** -- if it is difficult to extrude in a thin wall [like] and it exceeds 20 % of the weight conversely, it will become difficult to maintain the configuration after extrusion.

[0042] When using a honeycomb structure object as a filter, an ostomy agent may be added at the time of preparation of a plastic matter in order to raise porosity. As for the addition of an ostomy agent, it is desirable to consider as 30 or less % of the weight by outside ** to the total quantity of the main raw material (a fireproof particle raw material and metal silicon). If an addition exceeds 30 % of the weight, porosity will become high too much and it will result in the lack of on the strength.

[0043] In addition, when acquiring the honeycomb structure object which is 50% or more of high porosity,

[0043] In addition, when acquiring the honeycomb structure object which is 50% or more of high porosity, it is desirable to add an ostomy agent. The honeycomb structure object which is the high porosity by which pore volume distribution was controlled is producible by choosing suitably the class of ostomy agent used at this time, mean particle diameter, etc. That is, although the gap between the particles of the fireproof particle which is the aggregate serves as pore in this invention, the honeycomb structure object of high porosity which has the pore volume distribution which consists of two pore volume distribution of the gap between the particles of a fireproof particle and the remains of destruction by fire of an ostomy agent is producible by carrying out suitable amount addition of the ostomy agent which has mean particle diameter 1.2 to 4 times the particle size of the fireproof particle which is the aggregate. Therefore, the flexible materials design corresponding to required pore volume distribution becomes possible by choosing suitably the particle size of a fireproof particle and an ostomy agent.

[0044] On the other hand, in order that pore size may produce a large honeycomb structure object, when using fireproof particle metallurgy group silicon with a big particle size, a plastic matter can be smoothly extruded at the time of extrusion molding by carrying out suitable amount addition of the ostomy agent which has 0.5 or less times [of the mean particle diameter of a fireproof particle] particle size. Therefore,



[0046] Said raw material is fabricated in the honeycomb configuration of a request of the plastic matter mixed, and kneaded and obtained by the conventional method by an extrusion method etc. Subsequently, this baking is performed after removing the organic binder which carries out temporary quenching of the acquired Plastic solid, and is contained in a Plastic solid (cleaning). As for temporary quenching, it is desirable to carry out at temperature lower than the temperature which metal silicon fuses. You may once hold at the predetermined temperature of about 150-700 degrees C, and to below 50 degrees C / hr, a programming rate may be made late and, specifically, may carry out temporary quenching in a predetermined temperature region.

[0047] About the technique once held at predetermined temperature, with the class and amount of an organic binder which were used, maintenance or maintenance with the two or more temperature level of only a 1 temperature level is sufficient, and in holding with the two or more temperature level further, even if the same, you may change the holding time mutually. Moreover, between a certain 1 temperature-province regions may be similarly made late about the technique of making a programming rate late, or you may make it late among the two or more division, and, in between the two or more [further] division, a rate may be mutually changed also as the same.

[0048] Although an oxidizing atmosphere is sufficient, in order that it etc. may burn violently with oxygen and may make Plastic solid temperature rise rapidly during temporary quenching about the ambient atmosphere of temporary quenching when many organic binders are contained in a Plastic solid, it is also desirable technique by carrying out by inert atmospheres, such as N2 and Ar, to control the abnormality temperature up of a Plastic solid. Control of this abnormality temperature up is important control when a raw material with a large (weak to a thermal shock) coefficient of thermal expansion is used. It is desirable to carry out temporary quenching of the organic binder in said inert atmosphere, when it adds more than 20 % of the weight (outside **) for example, to the main raw material. Moreover, also when it is what is anxious about the oxidation in an elevated temperature besides in case a fireproof particle is a SiC particle, it is desirable to control oxidation of a Plastic solid by performing temporary quenching according to the above inert atmospheres above the temperature from which oxidation begins at least.

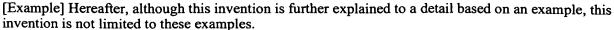
[0049] The furnace of identitas or another individual may perform this baking following temporary quenching and it as another process, and it is good also as a continuous process in the same furnace. When carrying out temporary quenching and this baking in a different ambient atmosphere, the former is desirable technique, and from standpoints, such as the total firing time and operation cost of a furnace, the latter technique is also desirable.

[0050] Metal silicon needs to become soft in order to obtain the organization where the fireproof particle was combined with metal silicon. Since the melting point of metal silicon is 1410 degrees C, as for the burning temperature in the case of this baking, it is desirable to consider as 1400 degrees C or more. Furthermore, the optimal burning temperature is determined from a microstructure or a characteristic value. However, since association which evaporation of metal silicon progressed at the temperature exceeding 1800 degrees C, and minded metal silicon becomes difficult, as a burning temperature, 1400-1800 degrees C is suitable.

[0051] In addition, although the sintered compact of high thermal conductivity is obtained in order to combine the manufacture approach using the recrystallizing method shown in aforementioned JP,6-182228,A by silicon carbide particles Since it sinters by the evaporation condensation device in which it stated previously, in order to evaporate silicon carbide A burning temperature higher than the manufacture approach of this invention is needed, and in order to obtain a practically usable silicon carbide sintered compact, it is usually necessary to calcinate at least 1800 degrees C or more at an elevated temperature 2000 degrees C or more.

[0052] choosing according to the class of fireproof particle about the ambient atmosphere of this baking -- desirable -- for example, the particle of carbide including SiC and Si3 -- the particle of the nitride represented by N4 and AlN of considering as non-oxidizing atmospheres, such as N2 and Ar, etc. is desirable in the temperature region beyond the temperature from which oxidation begins at least about what is anxious about the oxidation in an elevated temperature.

[0053]



[0054] (Examples 1-13, examples 1-2 of a comparison) It blended so that it might become the presentation which shows the SiC raw material powder which has mean particle diameter as shown in Table 1, and metal Si powder with a mean particle diameter of 4 micrometers in this table, and the methyl cellulose 6 weight section, the surfactant 2.5 weight section, and the water 24 weight section were added as an organic binder to this powder 100 weight section, it mixed and kneaded to homogeneity, and the plastic matter for shaping was obtained. The obtained plastic matter was fabricated with the extruding press machine in 0.43mm in the outer diameter of 45mm, die length of 120mm, and septum thickness, and the honeycomb configuration of cel consistency 100 cel / square inch (16 cels / cm2). Baking of 2 hours was performed with the burning temperature which shows this honeycomb Plastic solid in Table 1 in a non-oxidizing atmosphere after performing temporary quenching for cleaning at 550 degrees C in an oxidizing atmosphere for 3 hours, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity. About this sintered compact, average pore size and porosity were measured in the mercury porosimeter, and thermal conductivity was measured with the laser flash method, respectively, four more point flexural strength was measured, and that result was shown in Table 1. Moreover, the microphotography which is the crystal structure of the nature sintered compact of silicon carbide produced in the example 1 to drawing 2 was shown. Furthermore, the graph which plotted porosity, reinforcement (MPa), and thermal conductivity (W/mK)(%) to the amount (wt%) of the blended metal Si powder was shown in drawing 1. In addition, when the crystal phase was identified in the X diffraction, consisting of SiC and Si was checked. [0055]

[Table 1]

	SiC粉末の 平均粒径 (μm)	SiC粉末の配 合量 (wt%)	金属Si粉末 の平均粒径 (μm)	金属Si粉末 の配合量 (wt%)	焼成温度 (℃)	平均細孔径 (μm)	気孔率 (%)	4 点曲げ強度 (MPa)	熱伝導率 (W/畝)
実施例1	32.6	80	4	20	1450	9. 0	49. 0	20	21
実施例 2	32.6	80	4	20	1600	10.0	44.0	25	20
実施例3	32. 6	65	4	35	1450	12. 0	45.0	25	25
实施例 4	32.6	65	4	35	1600	13. 0	42.0	28	26
実施例 5	50.0	80	4	20	1450	11.6	45. 0	20	21
実施例 6	50, 0	80	4	20	1600	13. 5	49. 0	22	20
実施例?	32.6	90	4	10	1450	9, 0	45. 0	16	15
実施例8	32, 6	85	4	15	1450	9.0	47.0	20	20
実施例 9	32. 6	80	12	20	1450	11.0	43.0	20	20
実施例10	32. 6	80	30	20	1450	13. 0	42.0	18	25
実施例11	32.6	70	4	30	1450	12. 0	47.0	27	23
実施例12	32.6	60	4	40	1450	12. 0	43. 0	23	28
実施例13	32.6	55	4	45	1450	14. 0	40. 0	20	30
比較例1	32. 6	97	4	3	1450	8.0	45. 0	3	3
比較例 2	32.6	45	4	55	1450	16.0	25. 0	18	23

[0056] (Consideration) In the example 1 of a comparison, decline in porosity was able to be checked in decline in reinforcement and thermal conductivity, and the example 2 of a comparison. On the other hand, sufficient numeric value is shown about the porosity, the reinforcement, and the thermal conductivity demanded when using as DPF for carrying out uptake removal of the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant in the examples 1-13 concerning this invention etc. Moreover, the graph shown in <u>drawing 1</u> shows that the suitable addition of metal Si powder exists in 5 - 50% of the weight of the range to the total quantity of SiC raw material powder and metal Si powder. By this, the effectiveness which was excellent in this invention was able to be checked.

[0057] Blend the SiC raw material powder and metal Si powder which have mean particle diameter as shown in Table 2 so that it may become the presentation of this table, and this powder 100 weight section is received further. (Examples 14-20) The methyl cellulose 8 weight section, the surfactant 2.5 weight section, and the water 28 weight section were added as the weight section which shows the powder of a polymethyl methacrylate in this table as an ostomy agent, and an organic binder, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by the same approach as examples 1-13 after that. In addition, each burning temperature was performed at 1450 degrees C. About this sintered compact, thermal conductivity was measured for average pore size and porosity with the laser flash method by the mercury

porosimeter again, respectively. [0058]

[Table 2]

	SiC粉末の 平均粒径 (μm)	SiC粉末の配 合量 (w t %)	金属Si粉末 の平均粒径 (μm)	金属Si粉末 の配合量 (wt%)	造孔剤の平均 粒径(μ m)	造孔剤の 配合量 (%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	熱伝導率 (W/mK)
実施例14	32. 6	80	4	20	60	20	58. 0	21.0	14
実施例15	32. 6	75	4	25	12	14	53. 0	13. 0	25
実施例16	47.0	85	12	15	12	20	60.0	18.0	12
実施例17	47.0	80	12	20	12	20	58. 0	15. 0	16
実施例18	68. 0	85	12	15	30	20	55. 0	30. 0	18
実施例19	68. 0	90	12	10	60	25	66. 0	40.0	10
実施例20	32.6	80	4	20	60	30	70.0	25. 0	9

[0059] (Consideration) The honeycomb structure object of this invention shows sufficient numeric value about the porosity, thermal conductivity, and average pore size which are demanded when using as a filter for motor exhaust purification which made the catalyst support so that clearly from Table 2. Moreover, even if it was the case (examples 16-19) where particle size of the SiC powder which is the aggregate was enlarged, the honeycomb structure object was able to be produced by adjusting the particle size and loadings of an ostomy agent, without causing poor shaping. By this, the effectiveness which was excellent in this invention was able to be checked.

[Effect of the Invention] As explained above, though fireproof particles, such as a silicon carbide particle, are included, since it can be made to sinter with a comparatively low burning temperature at the time of the manufacture, the honeycomb structure object of this invention can improve [yield's] while holding down a manufacturing cost, and can be offered cheaply. Moreover, even if it burns the particulate deposited for filter playback when it is used, for example for DPF since it has high thermal conductivity as compared with the conventional structure which combined the fireproof particle using glassiness, local generation of heat which damages a filter does not arise. Furthermore, since porosity and thermal conductivity are predetermined numerical range and are the honeycomb structure object of the low porosity of pressure loss, it can be suitably used also under high SV conditions as a filter for motor exhaust purification which made the catalyst support.

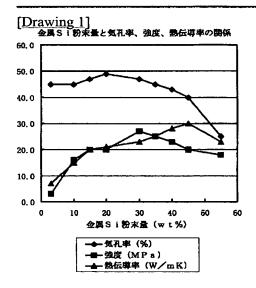
[Translation done.]

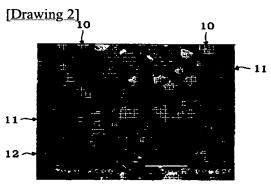
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS





[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201082 (P2002-201082A)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

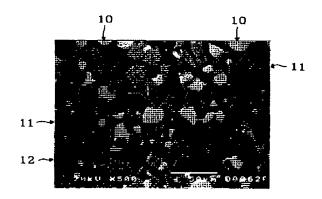
(51) Int.C1.7	識別記号	ΡΙ	テーマコード(参考)
CO4B 38/00	303	C 0 4 B 38/00	303Z 3G090
	3 0 4		304Z 4D019
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4D048
53/86	ZAB	В 0-1 Ј 35/04	301K 4G019
B01J 35/04	3 0 1		301P 4G069
·	審査請求	未請求 請求項の数24 OL	(全 9 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2001-32699(P2001-32699)	(71)出願人 000004064	
		'日本碍子株式	会社
(22)出願日	平成13年2月8日(2001.2.8)	愛知県名古屋	市瑞穂区須田町2番56号
		(72)発明者 市川 周一	
(31)優先権主張番号	号 特顧2000-113513(P2000-113513)	愛知県名古屋	市瑞穂区須田町2番56号 日
(32)優先日	平成12年4月14日(2000.4.14)	本碍子株式会	社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者 冨田 崇弘	
(31)優先権主張番号	身 特顧2000−337936(P2000−337936)	愛知県名古屋	市瑞穂区須田町2番56号 日
(32)優先日	平成12年11月6日(2000,11,6)	本碍子株式会	社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人 100088616	
		弁理士 渡邉	· 一平
			最終頁に続く
		1	

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 炭化珪素粒子のような耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が適度な数値に設定されており、十分に多孔質かつ高比表面積で、目封じや触媒担持等の処理により自動車排気ガス浄化用のフィルターとして高SV条件下でも好適に使用できるハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する 多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、骨材と なる耐火性粒子11と金属珪素10とを含み、多孔質で あるハニカム構造体である。



BEST AVAILABLE COPY

10

【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する 多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、骨材と なる耐火性粒子と金属珪素とを含み、多孔質であること を特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】) 前記耐火性粒子が、その耐火性粒子表面: の一部において前記金属珪素により結合された構造を有 する請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項3】 熱伝導率が5W/mK以上である請求項 1記載のハニカム構造体。

【請求項4】 前記耐火性粒子が、その原料粒子形状を 留めた状態で前記金属珪素により結合された構造を有す る請求項1記載のハニカム構造体。

「【請求項5】 前記耐火性粒子が、炭化珪素粒子である ^ 請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項6】 含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集 除去するフィルターとして用いられる請求項1記載のハ ニカム構造体。

【請求項7】 気孔率が30~90%の範囲にある請求 ·項1記載のハニカム構造体。

【請求項8】 平均細孔径が2~50μmの範囲にある 請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項9】 気孔率が50~90%の範囲にあるとと もに、熱伝導率が5~30W/mKの範囲にある請求項 2記載のハニカム構造体。

【請求項10】 前記金属珪素の含有量が、前記耐火性 粒子原料と金属珪素との合計量に対して、5~50重量 %の範囲である請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項11】 前記隔壁の厚さが102~1270 μ mである請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項12】 前記隔壁の厚さとハニカム構造体の気 孔率とが以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構

【数1】隔壁の厚さ(μm)≥気孔率(%)×4

【請求項13】 前記隔壁の厚さとハニカム構造体の気 孔率とが以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構 造体。

【数2】隔壁の厚さ (μm) ≥気孔率 (%)×5

【請求項14】 前記隔壁の厚さとハニカム構造体の気 孔率とが以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構 40 造体。

【数3】隔壁の厚さ(μm)≦気孔率(%)×20 【請求項 1 5 】 セル密度が 0 . 7~155セル/ c m ²である請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項16】 耐火性粒子原料に、金属珪素と有機バ インダーを添加し混合及び混練して得られた坏土をハニ カム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中 の有機バインダーを除去した後、本焼成することを特徴 とするハニカム構造体の製造方法。

原料である請求項16記載の製造方法。

【請求項18】 前記耐火性粒子原料の平均粒径が、最 終的に得られるハニカム構造体の平均細孔径の2~4倍 である請求項16記載の製造方法。

【請求項19】 前記金属珪素の添加量が、前記耐火性 粒子原料と金属珪素との合計量に対して、5~50重量 %の範囲である請求項16記載の製造方法。

【請求項20】 前記金属珪素の平均粒径が、骨材であ る耐火性粒子の平均粒径の50%以下である請求項16 記載の製造方法。

【請求項21】 前記有機バインダーを、前記耐火性粒 子原料と金属珪素との合計量に対して、外配で2~30 重量%の範囲で添加する請求項16記載の製造方法。

【請求項22】 前記坏土を調合する際に、造孔剤を、 前記耐火性原料粒子と金属珪素との合計量に対して、外 配で30重量%以下の範囲で添加する請求項16記載の 製造方法。

【請求項23】 前記成形体の仮焼を、前記金属珪素が 溶融する温度より低い温度にて実施する請求項16記載 の製造方法。 20

【請求項24】 前記本焼成を、1400~1800℃ の温度範囲で実施する請求項16記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排気ガス 浄化用のフィルターや触媒担体等に使用されるハニカム 構造体に関する。

[0002]

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排気ガスのような 30 含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するための フィルター、あるいは排気ガス中の有害物質を浄化する 触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハ ニカム構造体が広く使用されている。また、このような ハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素(SiC) 粒子のような耐火性粒子を使用することが知られてい

【0003】 具体的な関連技術として、例えば特開平 6-182228号公報には、所定の比表面積を有する とともに不純物を含有する炭化珪素粉末を出発原料と し、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600~22 00℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多 孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

【0004】 一方、特開昭61-26550号公報に は、易酸化性素材、又は易酸化性素材を含有する耐火組 成物にガラス化素材を添加し、結合材とともに混合、混 練及び成形し、成形した成形体を非酸化雰囲気の炉内で 裸焼成することを特徴とするガラス化素材含有耐火物の 製造方法が、特開平8-165171号公報には、炭化 珪素粉末に、有機バインダーと、粘土鉱物系、ガラス

【請求項17】 前記耐火性粒子原料が、炭化珪素粒子 50 系、珪酸リチウム系の無機バインダーを添加して成形す

3

る炭化珪素成形体が、それぞれ開示されている。

【0005】 また、前記特開平6-182228号公報には、従来の多孔質炭化珪素質焼結体の製造方法として、骨材となる炭化系素粒子にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加え成形した後、その成形体を前記結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法も紹介されている。

【0006】 更に、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報には、珪砂、陶磁器粉砕物、A1,O,、TiO,、ZrO,等の金属酸化物、炭 10化珪素、窒化物、硼化物あるいはその他の耐火性材料等よりなる所定粒度に整粒された耐火性粒子が、水ガラス、フリット、釉薬等の耐火性結合材で多孔質の有底筒状体に形成された高温用セラミックフィルターについて、その好適な耐火性粒子平均径、耐火性粒子粒度分布、筒状体気孔率、筒状体平均細孔径、筒状体細孔容積、筒状体陽壁肉厚等が開示されている。

【0007】 なお、特公平8-13706号公報においては、金属珪素を介して一体に接合してなる構造を有する炭化珪素/金属珪素複合体、及び、珪素集積バイオマスをアルゴン又は窒素雰囲気下で加熱処理して形成された炭化珪素と金属珪素を用いた前記複合体の製造方法が開示されている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】 前記特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶 反応による焼結形態(ネッキング)では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部(ネック部)に凝縮することで、ネック部が成長し結合 状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留が低下するという問題があった。

【0009】 また、上記の炭化珪素粉末自体の再結晶 反応による焼結によって、高気孔率であるフィルター、特に50%以上の気孔率を有するフィルターを製造しようとすると、当該焼結機構が十分に機能しなくなるため にネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルターの強度が低下してしまうといった不具合を有していた。

【0010】 更に、上記の材料は熱伝導率が30W/mK以上と非常に高く、局所的な発熱を抑えるという点では有利ながら、例えば触媒を担持してパティキュレートを酸化及び燃焼し、連続的に再生する方式のフィルターに用いた場合、パティキュレートの堆積量が少なく、放熱しやすいといった特徴により、担体の温度が上がるまでに非常に時間を要する。したがって、触媒が機能する温度まで温度が上がるのに時間を要するため、パティ

題も併せもっていた。

【0011】 特開昭61-26550号公報や特開平6-182228号公報に示される、原料炭化珪素粉末をガラス質で結合させる手法は、焼成温度としては1000~1400℃と低くて済むが、例えばこの手法で作製された焼結体をディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるパティキュレートを除去するためのディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)の材料として用いる場合には、フィルター再生のため、フィルターに捕集され堆積したパティキュレートを燃焼させようとすると、熱伝導率が小さいために局所的な発熱が生じるという問題点があった。

【0012】 更に、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報に示されるフィルターは、多孔質ではあるものの、隔壁が $5\sim20$ mmと厚い有底筒状体であり、自動車排気ガス浄化用フィルターのような高SV(空間速度)条件下には適用できなかった。

【0013】 また、特公平8-13706号公報に示 される複合体、及びその製造方法では、当該複合体を多 20 孔質とすることもできるが、フィルターとして使用する に際しては十分な気孔率を確保することが容易ではな く、特に当該複合体をディーゼルエンジン排気ガスのよ うな含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するた めのフィルターとして使用することは困難であった。 【0014】 本発明は、このような従来の事情に鑑み てなされたものであり、炭化珪素粒子のような耐火性粒 子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造でき るとともに、熱伝導率が適度な数値に設定されており、 十分に多孔質かつ高比表面積で、目封じや触媒担持等の 処理により自動車排気ガス浄化用のフィルターとして高 SV条件下でも好適に使用できるハニカム構造体とその 製造方法を提供することを目的とする。

[0015]

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、骨材となる耐火性粒子と金属珪素とを含み、多孔質であることを特徴とするハニカム構造体、が提供される。

40 【0016】 また、本発明によれば、耐火性粒子原料に、金属珪素と有機パインダーを添加し混合及び混練して得られた坏土をハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機パインダーを除去した後、本焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法、が提供される。

[0017]

放熱しやすいといった特徴により、担体の温度が上がる 【発明の実施の形態】 前記のとおり、本発明のハニカまでに非常に時間を要する。したがって、触媒が機能す ム構造体は、耐火性粒子とともにそれら耐火性粒子を結る温度まで温度が上がるのに時間を要するため、パティ 合するための金属珪素を含んでいるので、その製造時にキュレートの燃え残りが生じて再生効率が下がる等の間 50 おいて比較的低い焼成温度で焼結させることができ、製

4

造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることが できる。また、耐火性粒子の結合に金属珪素を利用した ことにより、耐火性粒子の結合にガラス質を利用した従 来の構造体に比して高い熱伝導率を有するので、例えば DPFに使用した場合において、フィルター再生のため に堆積したパティキュレートを燃焼させても、フィルタ ーを損傷させるような局所的な発熱が生じない。更に、 本発明は、特公昭61-13845号公報や特公昭61 -13846号公報に示されるような厚壁の有底筒状体 ではなく、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車 10 排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV 条件下で使用できる。

【0018】 また、本発明のハニカム構造体は、当該 ハニカム構造体を構成する耐火性粒子が、その粒子表面 の一部において金属珪素により結合された構造を有する ことが好ましい。図2に、本発明に係るハニカム構造体 であって、炭化珪素質焼結体の結晶構造である顕微鏡写 真を示す。図中、白色部分が金属珪素10、灰色部分が 炭化珪素粒子11、黒色部分が気孔12である。このよ うに、耐火性粒子である炭化珪素粒子11はその粒子表 20 面の一部において、周囲に存在する粒子同士が金属珪素 10により結合されていることがわかる。なお、図2に 示す炭化珪素質焼結体の製造方法は後述する。

【0019】 上記構造は必要以上の金属珪素を用いる ととなく形成されるため、焼成の過程において生起され
 る金属珪素同志の融合による緻密化を抑えることができ る。とのため、フィルターとして用いた場合の圧力損失 を低く抑えるのに、十分な気孔率が確保されている。さ **らには、高い熱伝導率をも有しているために、したがっ** て、例えばディーゼルエンジンから排出される排気ガス 中に含まれるパティキュレートを捕集除去するためのD PF等として用いる場合における高気孔率が十分に確保 されるとともに、フィルター再生のために堆積したパテ ィキュレートを燃焼させても、高い熱伝導率を有してい るために、フィルターが損傷するような局所的な発熱が 生ずるととはない。

【0020】 本発明のハニカム構造体は、前記のよう な局所的な発熱を回避する観点から、その熱伝導率が5 ₩/mK以上であることが好ましい。

微構造として、耐火性粒子が、その原料粒子形状を留め た状態で金属珪素により結合された構造を有することが 好ましい。本発明のハニカム構造体を、含塵流体中に含 まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルターとし て用いる場合には、その気孔率を30~90%の範囲と することが好ましい。ハニカム構造体の気孔率が30% 未満では濾過速度が不足し、90%を超えると構造体と しての強度が不足する。更に、自動車排気ガス浄化用フ ィルター等の圧力損失が懸念される用途に用いる場合に は、気孔率を40%以上とすることが好ましい。

【0022】 更に、触媒を担持してパティキュレート を連続して燃焼させる方式のフィルター等、圧力損失を 低く抑えなければならないフィルターとして用いるハニ カム構造体である場合には、気孔率が50~90%、熱 伝導率が5~30W/mKの範囲にあることが好まし く、気孔率が50~80%、熱伝導率が7~28W/m Kの範囲にあることが更に好ましく、気孔率が53~7 0%、熱伝導率が9~25W/mKの範囲にあることが 特に好ましい。

【0023】 触媒を担持させる方式のフィルターとし て用いるハニカム構造体においては、触媒を担持すると とで圧力損失が上昇するため、気孔率を予め高く設定し ておく必要がある。したがって、気孔率が50%未満で は、本方式のフィルターでは圧力損失が大きくなるため に好ましくない。一方、気孔率が90%を超えると、構 造体としての強度が不足するために好ましくない。

【0024】 更に、前記方式のフィルターとして用い るハニカム構造体においては、局所的な発熱による不均 一な温度分布の発生によりフィルターに局所的な応力が 発生するのを抑える必要がある。したがって、熱伝導率 が5W/mK未満では、局所的な発熱を効果的に抑える ことが困難となる。一方、熱伝導率が30♥/mKを超 えると放熱の効果が大きいこと、及びバティキュレート の堆積量が少ないこと等に起因し、温度が上がりにくく 触媒が機能する温度にまで昇温させるのに多大な時間を 要するとともに、パティキュレートの燃え残りが生じて フィルターの再生効率が下がることがあるために好まし くない。

【0025】 なお、本発明でいうフィルターに担持さ 30 れる触媒とは、パティキュレートの酸化燃焼及びNOx の分解を目的として用いられる触媒であって、具体的に は白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、銀などの 貴金属あるいはアルミナ、ジルコニア、チタニア、セリ ア、酸化鉄などの酸化物等を用いることができるが、本 発明はこれらのものに限定されることはない。

【0026】 同様に本発明のハニカム構造体をフィル ターとして用いる場合、ハニカム構造体の平均細孔径 は、濾過する対象に応じて決定することが好ましい。例 えば、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に 【0021】 また、本発明のハニカム構造体は、その 40 含まれるパティキュレートを捕集除去するためのDPF として用いる場合には、平均細孔径を2~50 µ mの範 囲とすることが好ましい。平均細孔径が2μm未満では パティキュレートの少量堆積によっても著しく圧損が上 昇し、逆に、50μmを超えるとバティキュレートの素 抜けが起こるため、好ましくない。

> 【0027】 本発明のハニカム構造体における金属珪 素の適切な含有量は、耐火性粒子の粒径や粒子形状によ っても変わるが、耐火性粒子と金属珪素の合計量に対し て5~50重量%の範囲内とすることが好ましく、15 50 ~40重量%の範囲内とすることが更に好ましい。5重

量%未満では、結合材が不足であるために隣接する耐火 性粒子同士の金属珪素による結合が不十分であり、熱伝 導率が低下するだけでなく、ハニカム構造のような薄壁 の構造体を維持し得る強度を得ることが困難となる。逆 に50重量%を超えると、適切に耐火性粒子同士を結合 し得る以上に金属珪素が存在することに起因して、ハニ カム構造体(焼結体)が焼結により過度に収縮してしま い、気孔率低下、平均細孔径縮小などの弊害が併発して くる点において好ましくない。

【0028】 ハニカム構造体の流通孔(セル)を仕切 10 る隔壁の厚さは、4mil以上(102 μm以上)とす ることが好ましい。隔壁の厚さが4mil(102μ m) 未満では、構造体としての強度が不十分である。ま た、強度は気孔率と密接な関係にあり、本発明のハニカ ム構造体の場合、隔壁の厚さと気孔率とが以下の関係を 満たすように隔壁の厚さを設定すれば、必要な強度が得 られ、好ましいことが判明した。

【数4】隔壁の厚さ(μm)≥気孔率(%)×4

【0029】 更に、隔壁の厚さと気孔率とが以下の関 係を満たすように隔壁の厚さを設定すれば、十分な強度 20 が得られるため、より好ましい。

【数5】隔壁の厚さ(µm)≥気孔率(%)×5

【0030】 一方で、DPF等のフィルターとして用 いる場合には、隔壁の厚さを、50mi1以下(127 0μm以下)とすることが好ましい。隔壁の厚さが50 mil(1270 μm)を超えると、濾過速度不足や圧 損上昇が懸念されるためである。なお、これについても 気孔率と密接な関係があり、隔壁の厚さと気孔率とが以 下の関係を満たすように隔壁の厚さを設定することによ って、問題を回避することができる。

【数6】隔壁の厚さ(µm)≦気孔率(%)×20

【0031】 ハニカム構造体のセル密度は、5~10 00セル/平方インチ(0.7~155セル/cm²) の範囲とすることが好ましい。セル密度が5セル/平方 インチ(O. 7セル/cm²)未満では、ハニカム構造 体として強度不足となるとともに、フィルターとして用 いた場合には、濾過面積も不足する。逆に、1000セ ル/平方インチ(155セル/cm²)を超えると圧損 上昇を招くため、好ましくない。

法について説明する。本発明のハニカム構造体を製造す るにあたっては、まず、耐火性粒子原料に金属珪素と有 機バインダーとを添加して混合及び混練し、成形用の坏 土を得る。

【0033】 使用する耐火性粒子の種類は特に限定さ れないが、酸化物系ではA1,O,、ZrO,、Y,O,、 炭化物系ではSiC、窒化物系ではSi,N,、AIN、 その他ムライト等の粒子が好適に用いられ、例えば、蓄 積パティキュレートの燃焼処理時にしばしば高温に晒さ れるDPF等の用途には、SiC等が耐熱性が高く、好 50 【0039】 また、一般に、ハニカム構造体の押出成

適に用いられる。なお、耐火性粒子や金属珪素に用いる 原料には、Fe、Al、Caなどの微量の不純物を含有 するケースがあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗 浄などの化学的な処理を施して精製したものを用いても よい。

【0034】 耐火性粒子原料の平均粒径は、本製造方 法にて最終的に得られるハニカム構造体(焼結体)の平 均細孔径の2~4倍であることが好ましい。本製造方法 で得られるハニカム構造体は、焼成温度が比較的低いた めに耐火性粒子原料の粒子形状や粒径が概ね焼成後まで 維持される。したがって、前記比率が2倍未満である と、所望の細孔径に対して粒径が小さ過ぎ、結果的に、 小さな耐火性粒子群が金属珪素で細長く結合されて大き な細孔を形成することになり、ハニカム構造体のような 薄壁の構造体を維持し得る程高い強度を得ることができ ない。

【0035】 また、例えば耐火性粒子がSiC粒子の 場合、従来多孔質ハニカム構造体に適用されてきた再結 晶SiCが、その反応機構から、所望とする細孔径とほ ほ同等の骨材原料粒径を必要とするのに対し、本発明の ハニカム構造体のように金属珪素により結合されたSi C粒子は、粒径が細孔径の2倍以上でよいので、同じ細 孔径を得ようとしたときに、再結晶SiCに比べて粗 い、即ち安価な原料を使用することができ、コストメリ ットも大きい。

【0036】 逆に、前記比率が4倍を超える場合に は、所望の細孔径に対して用いる耐火性粒子の粒径が大 き過ぎ、成形の段階で耐火性粒子を密に充填することに よっても、その間隙に所望の細孔を得ることが困難とな 30 り、更にフィルター用途では、気孔率低下を招く点でも 好ましくない。

【0037】 金属珪素は焼成中に溶けて耐火性粒子の 表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担う。その適 切な添加量は、耐火性粒子の粒径や粒子形状によっても 変わるが、耐火性粒子と金属珪素の合計量に対して5~ 50重量%の範囲内となるようにすることが好ましい。 5重量%未満では、結合材が不足して、ハニカム構造の ような薄壁の構造体を維持し得る強度を得ることができ ず、逆に50重量%を超えると、適切に耐火性粒子同士 【0032】 次に、本発明のハニカム構造体の製造方 40 を結合し得る以上に過剰に金属珪素が存在するため、気 孔率低下、平均細孔径縮小などの弊害が併発してくる。 【0038】 金属珪素の平均粒径は、骨材である耐火 性粒子の平均粒径の50%以下であることが好ましい。 金属珪素は焼成で溶けて集合しながら耐火性粒子にまと わりつくように移動するため、その粒径が耐火性粒子の 粒径の50%を超えると、成形時に同金属珪素粒子が占 有していた空間が大きな空隙となって残り、強度低下を 招いたり、フィルターとして使用する場合にはフィルタ ー効率低下(濾過漏れ)の原因となったりする。

形時には、粒度差のある原料粉末2種以上を混合する方が滑らかに押し出すことができ、多孔体として適切な組織を得るためにも、金属珪素の平均粒径を、骨材である耐火性粒子の平均粒径の50%以下にすることが好ましい。

【0040】 耐火性粒子を骨材とし、金属珪素及び必要に応じて造孔剤等を配合してなる坏土を、ハニカム形状に滑らかに抑出成形するため、成形助剤として、1種以上の有機バインダーを、主原料(耐火性粒子原料と金属珪素)の合計量に対し外配で2重量%以上添加することが好ましい。しかしながら、30重量%を超える添加は、仮焼後に過剰な高気孔率を招き、強度不足に至らしめるため好ましくない。

【0041】 更に、隔壁の厚さが20mi1($508\mu m$)以下のハニカム構造体に押出成形する場合には、 $4\sim20$ 重量%の範囲で添加することが好ましい。添加量が4重量%未満では斯様な薄壁に押し出すことが難しく、逆に、20重量%を超えると、押し出し後にその形状を維持することが困難となる。

【0043】 なお50%以上の高気孔率であるハニカム構造体を得る場合においても、造孔剤を添加することが好ましい。このとき使用する造孔剤の種類、及び平均粒径等を適宜選択することにより、細孔径分布が制御された高気孔率であるハニカム構造体を作製することができる。即ち、本発明においては骨材である耐火性粒子の粒子間の間隙が気孔となるが、骨材である耐火性粒子の平均粒径の1.2~4倍の粒径を有する造孔剤を適当量添加することにより、耐火性粒子の粒子間の間隙と、造孔剤の焼失跡との2つの細孔径分布からなる細孔径分布を有する高気孔率のハニカム構造体を作製することができる。したがって、耐火性粒子及び造孔剤の粒径を適当に選択することで、必要な細孔径分布に対応した柔軟な材料設計が可能となる。

【0044】 一方、細孔径が大きいハニカム構造体を作製するために、粒径の大きな耐火性粒子や金属珪素を用いる場合においても、耐火性粒子の平均粒径の0.5倍以下の粒径を有する造孔剤を適当量添加することにより、押出成形時に滑らかに坏土を押し出すことができる。したがって、成形性を下げることなく高気孔率のハニカム構造体を作製することができる。

【0045】 使用する造孔剤の種類は、特に限定されることはないが、具体的にはグラファイト、小麦粉、澱粉 フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル ポリエ

チレン、ポリエチレンテレフタレート等を挙げることが できる。造孔剤は、目的に応じて1種又は2種以上組み 合わせて用いてもよい。

【0046】 前記原料を常法により混合及び混練して得られた坏土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中に含まれる有機パインダーを除去(脱脂)した後、本焼成を行う。仮焼は、金属珪素が溶融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150~700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。

【0047】 所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい

【0048】 仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気でもよいが、成形体中に有機バインダーが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が酸素で激しく燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、N1、Ar等の不活性雰囲気で行うことによって、成形体の異常昇温を抑制することも好ましい手法である。この異常昇温の抑制は、熱膨張係数の大きい(熱衝撃に弱い)原料を用いた場合に重要な制御である。有機バインダーを、例えば主原料に対して20重量%(外配)以上添加した場合には、前記不活性雰囲気にて仮焼するのが好ましい。また、耐火性粒子がSiC粒子である場合の他、高温での酸化が懸念されるものである場合にも、少なくとも酸化が始まる温度以上では、前記のような不活性雰囲気で仮焼を行うことによって、成形体の酸化を抑制することが好ましい。

【0049】 仮焼とそれに続く本焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また、同一炉での連続工程としてもよい。 仮焼と本焼成を異なる雰囲気にて実施する場合には前者も好ましい手法であるが、総焼成時間、炉の運転コスト等の見地からは後者の手法も好ましい。

【0050】 耐火性粒子が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、本焼成の際の焼成温度は1400℃以上とすることが好ましい。更に最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、1800℃を超える温度では金属珪素の蒸発が進んで金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては1400~1800℃が適当である。

粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエ 50 【0051】 なお、前記の特開平6-182228号

公報に示される再結晶法を用いた製造方法は、炭化珪素 粒子同士で結合するために高い熱伝導率の焼結体が得ら れるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結す るので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明の製造方 法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭 化珪素焼結体を得るためには少なくとも1800℃以 上、通常は2000℃以上の高温で焼成する必要があ る。

【0052】 本焼成の雰囲気については、耐火性粒子 の種類によって選択することが好ましく、例えば、Si Cをはじめとする炭化物の粒子、Si,N,、AlNに代 表される窒化物の粒子等、髙温での酸化が懸念されるも のについては、少なくとも酸化が始まる温度以上の温度 域においては、N1、Ar等の非酸化雰囲気とすること が好ましい。

[0053]

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細 に説明するが、本発明はとれらの実施例に限定されるも のではない。

【0054】(実施例1~13、比較例1~2)表1に 20 ことが確認された。 示すような平均粒径を有するSiC原料粉末と、平均粒 径4 μmの金属Si粉末とを、同表に示す組成となるよ うに配合し、この粉末100重量部に対して、有機バイ*

*ンダーとしてメチルセルロース6重量部、界面活性剤 2. 5重量部、及び水24重量部を加え、均一に混合及 び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出 成形機にて外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ 0. 43 mm、セル密度100セル/平方インチ(16 セル/ c m²) のハニカム形状に成形した。 とのハニカ ム成形体を酸化雰囲気において550℃で3時間、脱脂 のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において表1に 示す焼成温度にて2時間の焼成を行い、多孔質でハニカ 10 ム構造の炭化珪素焼結体を作製した。この焼結体につい て、水銀ポロシメーターにて平均細孔径と気孔率を、ま た、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率をそれぞれ測定 し、更に4点曲げ強度を測定して、その結果を表1に示 した。また図2に、実施例1において作製した炭化珪素 質焼結体の結晶構造である顕微鏡写真を示した。更に、 配合した金属Si粉末の量(wt%)に対して気孔率 (%)、強度 (MPa)、熱伝導率 (W/mK) をプロ ットしたグラフを図1に示した。なお、X線回折にて結 晶相を同定したところ、SiC及びSiからなっている

[0055]

【表 1 】

	SiC粉末の 平均粒径 (μm)	SiC粉末の配 合最 (wt%)	金属Si粉末 の平均粒径 (μm)	金属Si粉末 の配合量 (wt%)	焼成温度 (℃)	平均細孔径 (μm)	気孔率 (%)	4点曲げ強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例1	32.6	80	4	20	1450	9. 0	49.0	20	21
実施例2	32. 6	80	4	20	1600	10.0	44.0	25	20
実施例3	32. 6	65	4	35	1450	12.0	45.0	25	25
实施例 4	32. 6	65	4	35	1600	13.0	42.0	28	26
実施例 5	50.0	80	4	20	1450	11.6	45.0	20	21
実施例 6	50, 0	80	4	20	1600	13. 5	49.0	22	20
実施例?	32.6	90	4	10	1450	9.0	45. 0	16	15
実施例8	32. 6	85	4	15	1450	9.0	47.0	20	20
実施例 9	32. 6	80	12	20	1450	11.0	43.0	20	20
実施例10	32. 6	80	30	20	1450	13. 0	42.0	18	25
実施例11	32. 6	70	4	30	1450	12. 0	47.0	27	23
実施例12	32. 6	60	4	40	1450	12. 0	43.0	23	28
実施例13	32. 6	55	4	45	1450	14. 0	40.0	20	30
比較例1	32. 6	97	4	3	1450	8. 0	45.0	3	3
比較例2	32. 6	45	4	55	1450	16. 0	25. 0	18	23

【0056】(考察)比較例1においては強度・熱伝導 率の低下、比較例2においては気孔率の低下を確認する ことができた。これに対し、本発明に係る実施例1~1 3においては例えば、ディーゼルエンジンから排出され る排気ガス中に含まれるパティキュレートを捕集除去す るためのDPF等として用いる場合に要求される気孔率 ・強度・熱伝導率について、十分な数値を示している。 また、図1に示すグラフから、金属Si粉末の好適な添 加量は、SiC原料粉末と金属Si粉末の合計量に対し

ことにより、本発明の優れた効果を確認することができ た。

【0057】(実施例14~20)表2に示すような平 均粒径を有するSiC原料粉末、金属Si粉末を、同表 の組成となるように配合し、さらにこの粉末100重量 部に対して、造孔剤としてポリメタクリル酸メチルの粉 末を同表に示す重量部、有機パインダーとしてメチルセ ルロース8重量部、界面活性剤2.5重量部、及び水2 8重量部を加え、その後は実施例1~13と同様の方法 て5~50重量%の範囲に存在することがわかる。この 50 にてハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。なお焼

(7)

13 成温度はいずれも1450℃にて行った。この焼結体に ついて、水銀ポロシメーターにより平均細孔径と気孔率

を、またレーザーフラッシュ法にて熱伝導率をそれぞれ*

*測定した。 [0058]

【表2】

	SiC粉末の 平均粒径 (μm)	SiC粉末の配 合量 (w t %)	金属Si粉末 の平均粒径 (μm)	金属Si粉末 の配合量 (w t %)	造孔剤の平均 粒径(μ m)	造孔剤の 配合量 (%)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	烈伝導率 (W/mK)
実施例14	32.6	80	4	20	60	20	58. 0	21.0	14
実施例15	32.6	75	4	25	12	14	53. 0	13. 0	25
実施例16	47.0	85	12	15	12	20	60.0	18. 0	12
実施例17	47.0	80	12	20	12	20	58. 0	15. 0	16
実施例18	68. 0	85	12	15	30	20	55. 0	30. 0	18
実施例19	68. 0	90	12	10	60	25	66. 0	40, 0	10
実施例20	32.6	80	4	20	60	30	70.0	25. 0	9

【0059】(考察)表2から明らかなように、本発明 のハニカム構造体は、例えば、触媒を担持させた自動車 排気ガス浄化用のフィルター等として用いる場合に要求 される気孔率、熱伝導率及び平均細孔径について、十分 な数値を示している。また、骨材であるSiC粉末の粒 径を大きくした場合(実施例16~19)であっても、 良を起こすことなくハニカム構造体を作製することがで きた。このことにより、本発明の優れた効果を確認する ことができた。

[0060]

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のハニカ ム構造体は、炭化珪素粒子等の耐火性粒子を含みながら も、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させ ることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留 まりも向上し、安価に提供することができる。また、ガ ラス質を利用して耐火性粒子を結合させた従来の構造体※30

※に比して高い熱伝導率を有するので、例えばDPFに使 用した場合において、フィルター再生のために堆積した パティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷さ せるような局所的な発熱が生じない。更に、気孔率や熱 伝導率が所定の数値範囲であり、圧力損失の低い多孔質 のハニカム構造体であるので、触媒を担持させた自動車 造孔剤の粒径や配合量を調整することによって、成形不 20 排気ガス浄化用のフィルター等として高SV条件下でも 好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

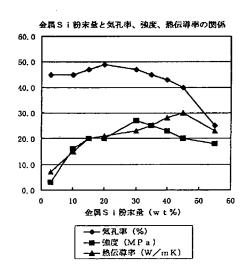
【図1】 配合した金属Si粉末の量(wt%)に対し て気孔率(%)、強度(MPa)、熱伝導率(W/m K) をプロットしたグラフである。

【図2】 実施例1において作製した炭化珪素質焼結体 の結晶構造である顕微鏡写真である。

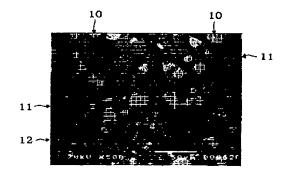
【符号の説明】

10…金属珪素、11…炭化珪素粒子、12…気孔。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記 号		FΙ			:	<u> </u>	参考)
B 0 1 J	35/04 3 0 1		B 0 1 J	35/04	ļ.	3 0 1 Z		
			C 0 4 B	38/06	;	В		
C 0 4 B	38/06		F 0 1 N	3/02		301B		
F 0 1 N	3/02 3 0 1		B 0 1 D	53/36	i .	ZABC		
(72)発明者	川崎 真司		Fターム(名	参考)	3G090 AA02	?		
	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号	日			4D019 AA03	L AAO3 BAO5	BB06 BC	C1 2
	本碍子株式会社内				BC20	BD01 BD10	CA01 CE	304
(72)発明者	阪并 博明				CB06	5		
	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号	日			4D048 BB02	2 BB17 BB20		
	本碍子株式会社内				4G019 FA1	PA13 GA04	JA02	
					4G069 AA03	L AA08 CA02	CA03 DA	406
	•				EA19	EB12X EB1	2Y EB15>	<
					EB1	SY EC17X EC	17Y EC27	7